

奥氏体析出相激发形核的原位TEM研究

杜娟¹ 程晓行² 杨天南² 陈龙庆^{2,3} Mompiau Frédéric⁴ 张文征¹

¹ 清华大学材料学院教育部先进材料重点实验室 北京 100084

² Department of Materials Science and Engineering, The Pennsylvania State University,
University Park, PA 16802, USA

³ 清华大学材料学院新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室 北京 100084

⁴ CEMES-CNRS and Université de Toulouse, 29 rue J. Marvig, 31055 Toulouse, France

摘要 利用原位透射电镜(TEM)观察双相不锈钢中奥氏体析出相转变过程,发现了端-面连接的奥氏体激发形核现象。定量表征结果表明,激发形核奥氏体和先驱奥氏体与母相铁素体的位向关系都接近N-W,但属于不同的位向关系,且在不同的Bain环上。基于弹性相互作用能和界面能解释了激发形核奥氏体的择优晶体学取向,计算结果表明,先驱奥氏体与不同Bain环上激发形核奥氏体的弹性相互作用能为负值,且相邻奥氏体之间可以形成孪晶取向关系及共格孪晶界。

关键词 原位透射电镜,激发形核,奥氏体析出相,弹性相互作用能

中图分类号 TG113

文章编号 0412-1961(2019)04-0511-10

In Situ TEM Study on the Sympathetic Nucleation of Austenite Precipitates

DU Juan¹, CHENG Xiaoxing², YANG Tiannan², CHEN Longqing^{2,3},
Mompiau Frédéric⁴, ZHANG Wenzheng¹

¹ Key Laboratory of Advanced Materials (MOE), School of Materials Science and Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084, China

² Department of Materials Science and Engineering, The Pennsylvania State University, University Park,
PA 16802, USA

³ State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084, China

⁴ CEMES-CNRS and Université de Toulouse, 29 rue J. Marvig, 31055 Toulouse, France

Correspondent: ZHANG Wenzheng, professor, Tel: (010)62773795, E-mail: zhangwz@tsinghua.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51471097)

Manuscript received 2018-04-28, in revised form 2018-05-28

ABSTRACT Duplex stainless steels (DSSs) are widely used for chemical industry, marine construction and power plants, due to the beneficial combination of ferrite and austenite properties: high strength with a desirable toughness and good corrosion resistance. The sympathetic nucleation (SN) of intragranular austenite precipitates has been frequently observed in DSS. This type of nucleation, which occurs in a considerable variety of steels and titanium alloys, has a great effect on the morphological arrangement of precipitates and hence the mechanical properties of metallic materials. Therefore, understanding the SN mechanism of austenite precipitates is essential to knowledge based material design of the microstructure in DSS. Three types of morphological arrangement, *i.e.*, face-to-face, edge-to-edge and edge-to-face

资助项目 国家自然科学基金项目 No.51471097

收稿日期 2018-04-28 定稿日期 2018-05-28

作者简介 杜娟,女,1990年生,博士生

通讯作者 张文征, zhangwz@tsinghua.edu.cn, 主要从事金属材料固态相变晶体学及组织形成理论等相关研究

DOI 10.11900/0412.1961.2018.00166

SN of austenite precipitates, have been identified in previous investigations on DSS. The adjacent grains of face-to-face and edge-to-edge sympathetically nucleated austenite have approximately the identical orientations, with a small-angle boundary between two austenite crystals. However, as regards to the edge-to-face SN, the lacking of crystallographic features of adjacent austenite precipitates obstructs the understanding of the mechanism for the edge-to-face SN. Moreover, it is usually difficult to distinguish between SN and hard impingement following nucleation at separate sites in conventional experimental observations. Thus, in the present work, the typical morphology of edge-to-face SN of austenite precipitates was directly observed at 725 °C in a DSS using in situ TEM. The orientation relationship (OR) between the sympathetically nucleated austenite precipitate and ferrite matrix is determined through analysis of Kikuchi lines. Since the long axes of austenite precipitates parallel to the invariant line are restricted in the thin TEM foil, there are only four types of austenite with different near N-W ORs and crystallographically inequivalent long axes. This work reveals that the ORs of sympathetically nucleated austenite grains belong to different Bain groups with those of the pre-formed austenites. The explanation for the OR selection is provided based on two factors favoring SN, namely the reduction of elastic interaction strain energy and the interfacial energy. The local stress generated by the semi-coherent pre-formed austenite was calculated by Eshelby inclusion method. The local stress field accompanying with the pre-formed austenite assists the subsequent nucleation and growth of sympathetically nucleated austenite. It shows that the elastic interaction energy for the sympathetically nucleated austenite of particular OR is negative. In addition, the pre-formed austenite and the sympathetically nucleated austenite grain are twin related. This indicates that the nucleation barrier associated with SN of austenite with selected OR is comparably lower than other candidates. Hence, the austenite precipitate with a specific OR is preferred during SN.

KEY WORDS in situ TEM, sympathetic nucleation, austenite precipitate, elastic interaction energy

双相不锈钢结合了铁素体和奥氏体两相的优点,是一种力学性能优异、耐蚀性好的材料,被广泛应用于电力、石油、化工等行业。一般双相不锈钢热处理工艺为:固溶处理得到过饱和固溶铁素体后,在铁素体+奥氏体两相区等温时效析出奥氏体。在晶内形核的奥氏体析出相往往具有择优形貌和晶体学取向^[1-5],且相邻奥氏体间会产生激发形核^[6-9]。激发形核是指析出相在已经形成的析出相(这里简称为先驱析出相)与母相的界面上形核,按定义析出相与母相必须成分不同^[10]。析出相的激发形核现象存在于许多合金体系中,例如低碳钢中先共析铁素体^[10,11]、铁基合金中贝氏体铁素体^[12-14]、钛合金中 α 析出相^[15-18]、先共析渗碳体^[19]等。激发形核作为一种重要的固态相变非均匀形核方式,对材料的组织形貌有重要影响。因此,对晶内奥氏体激发形核机制的理解是科学调控双相不锈钢组织形貌,进而提高其力学性能的基础。

Ohmori 等^[5]的实验结果显示,双相不锈钢中奥氏体的形成过程伴随合金元素的扩散。激发形核相邻的 2 个奥氏体晶粒间连接方式有面-面(face-to-face)、端-端(edge-to-edge)、端-面(edge-to-face)连接^[6-9,20]。其中通过面-面或端-端连接的 2 个奥氏体晶粒之间取向差比较小^[6,8],奥氏体与母相具有 N-W 或 K-S 的位向关系,且 2 个奥氏体与母相的位向关系属于同一 Bain 环的不同变体。这与低碳钢^[10]和钛

合金^[15]中面-面或端-端连接的析出相激发形核现象类似。在其它合金中发现,有的端-面激发形核析出相与先驱析出相的取向差较小,比如在晶界铁素体上激发形核的魏氏铁素体^[11],而一般晶内端-面激发形核相邻的 2 个析出相之间取向差比较大,例如在 Ti-6.6%Cr (原子分数)合金中^[15],激发形核 α 析出相和先驱 α 析出相与母相的位向关系分别为近 Burgers 位向关系的 2 个不同变体,且 2 个 α 晶粒取向差的轴角对为 $[110]_{\alpha} \sim 60^{\circ}$ (轴角对代表一个 α 晶粒通过转轴 $[110]_{\alpha}$ 和转角约 60° 可以与另一个 α 晶粒取向重合)。

早期人们对激发形核的理解主要从界面能降低的角度考虑^[15,21],一般激发形核析出相和先驱析出相之间形成小角晶界或重位点阵晶界,低能的晶界会代替高能相界面,从而有利于析出相的激发形核。后来 Lee 等^[22]和 Russell 等^[23]开始尝试用析出相之间的弹性相互作用能来理解激发形核。在关于 Ti-6Al-4V (质量分数,%)合金中 α 析出相激发形核的相场模拟中,发现先驱 α 析出相在周围母相造成一定的应力场,该应力场会激发特定取向的 α 析出相形核^[24,25]。

虽然前人在双相不锈钢中曾观察到奥氏体端-面连接的激发形核现象^[9],但缺乏奥氏体的定量晶体学信息。而且在静态样品中辨识端-面激发形核时,极易与不同位置形核的析出相的相碰现象混淆。因此,本工作利用原位透射电镜(TEM)观察双相不

锈钢中奥氏体析出相变过程,发现了端-面连接的奥氏体激发形核现象。采用 Kikuchi 线衍射花样分析法,定量表征了奥氏体与母相铁素体的位向关系、长轴及惯习面取向,并根据激发形核奥氏体与先驱奥氏体之间的弹性相互作用能、相邻奥氏体晶粒间取向差,对激发形核奥氏体的晶体学取向给出了合理的解释。

1 实验和计算方法

实验采用的双相不锈钢成分(质量分数,%)为:Cr 24.9, Ni 7.0, Mo 3.1, Fe 余量。将尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm 的块状样品封在真空石英管中,在 1300 °C 固溶处理 30 min 后水淬,得到 100% 铁素体组织,平均晶粒尺寸约为 1 mm。利用 Struers Tenu-pol-3 型电解双喷减薄仪和 8% HClO₄+92% C₂H₆O (体积分数)的电解液制备 TEM 样品,温度 -30 °C,工作电压 20 V。利用 CM20FEG 场发射 TEM 和 GATAN Model 652 型双倾加热样品杆进行原位 TEM 实验,先以最快加热速率(约 50 °C/min)将样品加热到 700 °C,随后设置升温步长为 5 °C,直到观察到有奥氏体析出相长大,保温温度为 725 °C。在原位冷却后,通过分析 Kikuchi 线衍射花样计算两相的位向关系矩阵,利用位向关系矩阵将位向关系转化为面-向结合表达式。在位向关系的同一变体下,采用迹线法和界面单直立法分别测定奥氏体的长轴和惯习面取向。

基于 Eshelby 夹杂理论^[26]计算从母相析出先驱奥氏体时产生的应力场,但是该方法的解析解只适用于椭球析出相。为了分析一般形状析出相的应力场,本工作借鉴 Wang 等^[27]提出的应力场计算方法,求解弹性平衡方程 $\sigma_{ij,j}=0$ 。根据 Hooke 定律有:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} e_{kl} \quad (1)$$

式中, σ_{ij} 为应力; e_{kl} 为弹性应变,它与总应变(ε_{kl})和本征应变(ε_{kl}^*)之间的关系为 $e_{kl} = \varepsilon_{kl} - \varepsilon_{kl}^*$ 。位移(u_{kl})与 ε_{kl} 的关系为 $\varepsilon_{kl} = \frac{1}{2} (u_{k,l} + u_{l,k})$,于是弹性平衡方程可以转化为:

$$C_{ijkl} (u_{k,lj} - \varepsilon_{kl,j}^*) = 0 \quad (2)$$

式中, ε_{kl}^* 表示本征应变在模拟体系内的分布,在母相中本征应变为 0,析出相的本征应变需通过相变应变求解; C_{ijkl} 为模拟体系内各处弹性常数的分布,这些张量都由母相及先驱奥氏体的分布决定, u_{kl} 为需要求解的未知量。上面各张量下标中的逗号为 Einstein 表示法,代表对该张量求导并求和。采用迭代的 Fourier 变换方法求解该非线性微分方程,并在迭代中添加平均应力为零的限制条件,以模拟实际样品中四周为真空不受钳制的边界条件。在得到模拟系统内位移 u_{kl} 分布后,即可计算得到应力、应变及弹性能分布。本工作采用 Jia 等^[28]计算的单晶奥氏体和铁素体的各向异性弹性常数,见表 1^[28]。

2 实验结果

在原位加热前样品台无倾转的状态,通过采集 TEM 样品穿孔边缘铁素体的 Kikuchi 花样,发现穿孔边缘位于同一铁素体晶粒内,此时 TEM 样品膜面法向平行于入射电子束方向 $[0.94 \ 0.31 \ 0.11]_b$ 。原位加热时,从母相铁素体析出奥氏体,所有奥氏体相都是在原位加热过程中形成的。受 TEM 样品变形的影响,观察析出相形核过程非常困难,因此本实验只记录了奥氏体长大过程。奥氏体具有长条状形貌,其长轴基本躺在 TEM 样品膜面上。图 1 是奥氏体 γ_2 在先驱奥氏体 γ_1 惯习面上激发形核长大的早期过程。设图 1a 对应时间 $t=0$ s,从图 1a 可见,此时 γ_2 在距离 γ_1 尖端不远处的惯习面上开始形核长大。随着加热时间延长(图 1b 和 c), γ_2 逐渐长大。相比在静态

表 1 计算中采用的单晶奥氏体(γ)和铁素体(α)的各向异性弹性常数^[28]

Table 1 The single-crystal elastic constants of austenite and ferrite phases used in the calculation^[28]

(GPa)			
Phase	C_{11}	C_{12}	C_{44}
γ	204.6	137.7	126.2
α	236.9	140.6	116.0

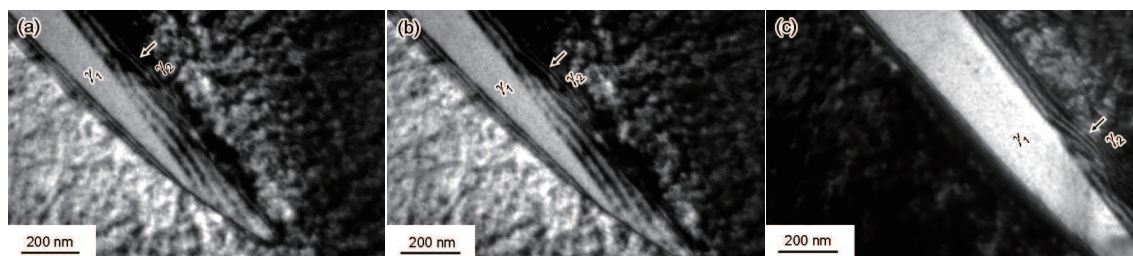


图 1 原位加热时奥氏体 γ_2 在先驱奥氏体 γ_1 惯习面激发形核后长大的早期过程视频截图

Fig.1 The snapshots of the initial growth of sympathetically nucleated austenite γ_2 on the habit plane of pre-formed austenite γ_1 at 725 °C using in situ TEM

(a) $t=0$ s (b) $t=10$ s (c) $t=74$ s

样品中观察激发形核,在原位 TEM 下可以直观判断奥氏体激发形核现象,而不会与析出相间相碰现象混淆。

原位冷却后,图1中的奥氏体 γ_1 和 γ_2 (虚线部分)形貌如图2a所示。奥氏体由TEM样品的2个表面、一对平行的惯习面和接近楔形的尖端包络而成。在图2a中除了奥氏体 γ_1 和 γ_2 ,还观察到取向不同的 γ_3 和 γ_4 , γ_3 的尺寸小于 γ_4 ,且 γ_3 与 γ_4 的晶界形貌类似于 γ_1 与 γ_2 的晶界,推测 γ_3 很可能是在 γ_4 惯习面上激发形核(虚线部分)形成,连接方式同样为端-面连接。下面先以奥氏体 γ_1 为例,介绍测定其位向关系、长轴和惯习面取向的具体过程。在同一倾转状态下,同时采集界面附近奥氏体 γ_1 和铁素体的Kikuchi线衍射花样,分别如图3a和b所示。通过三Kikuchi极法标定入射电子束方向 t_1 ,其在奥氏体和铁素体中指数分别为 $t_{1b}=[0.94 \ 0.32 \ 0.12]_b$ 和 $t_{1f}=[0.87 \ 0.47 \ 0.13]_f$,然后在图3a中选取晶向 $t_{2b}=[0.01 \ 0.31 \ 0.95]_b$,求解奥氏体中 $t_{2f}(\parallel t_{b2})$ 为 $[0.32 \ 0.35 \ 0.88]_f$ 。由于 t_1 和 t_2 不共线,必然存在非零矢量积 $t_{3b}=t_{1b}\times t_{2b}\parallel t_{3f}=t_{1f}\times t_{2f}$ 。根据这三对平行的不共面矢量 t_1 、 t_2 、 t_3 ,求解两相的位向关系矩阵 $M_f^{[29]}$ 。两相中平行的晶向矢量对(v_b 和 v_f)和晶面矢量对(g_b 和 g_f)通过位向关系矩阵 M_f 联系,变换公

式如下:

$$v_b = {}_bM_f v_f \quad (3a)$$

$$g_b = ({}_bM_f')^{-1} g_f \quad (3b)$$

式中,符号'表示矩阵的转置。利用式(3a)和(3b)求解 γ_1 和母相的位向关系,其近平行密排面 $(011)_b\sim\parallel(111)_f$ 和近平行密排方向 $[100]_b\sim\parallel[1\bar{1}0]_f$ 的夹角分别为 0.3° 和 1.6° 。采用位向关系矩阵方法测定位向关系的实验误差为 $\pm 1^\circ$ 。由于原位形成的奥氏体长轴基本躺在膜面内,因此通过迹线法求解膜面与惯习面的交线作为奥氏体长轴,图4a和c分别是在2个不同倾转状态下奥氏体 γ_1 的形貌,相应地,图4b和d分别为界面附近母相的Kikuchi花样(校准过磁转角)。采用三Kikuchi极法标定图4b和d中入射电子束分别平行于 $[\bar{0}.94 \ 0.32 \ 0.09]_b$ 和 $[\bar{1} \ 1 \ 1]_b$,计算显示 γ_1 长轴迹线(虚线示意)同时躺在法向为 $n_1=[0.10 \ 0.53 \ 0.84]_b$ 和 $n_2=[0.18 \ 0.60 \ 0.77]_b$ 晶面内,于是求解长轴取向为 $n_1\times n_2=[0.32 \ 0.78 \ 0.53]_b$ 。考虑膜面弯曲和Kikuchi线分析带来的误差,利用迹线法测定长轴的实验误差为 $\pm 3^\circ$ 。图5a是 γ_1 惯习面直立时尖端处的形貌,此时惯习面附近母相的Kikuchi线花样如图5b所示(校准过磁转角)。由于图5b中仅能辨识出一个Kikuchi极,因此采用吴静^[30]提出的单

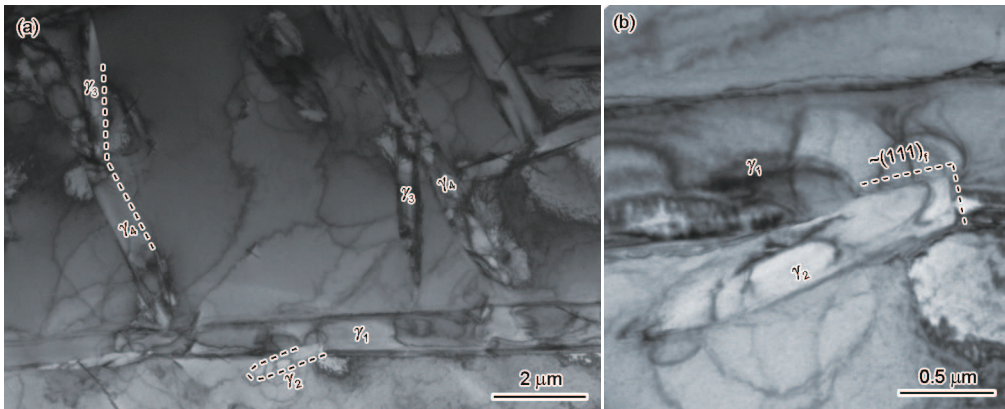


图2 原位冷却后端-面激发形核连接的奥氏体 γ_1 ~ γ_4 形貌

Fig.2 The morphology of sympathetically nucleated austenite γ_3 and pre-formed austenite γ_1 (γ_4) (a) and an enlarged micrograph showing the grain boundaries between γ_1 and γ_2 (b)

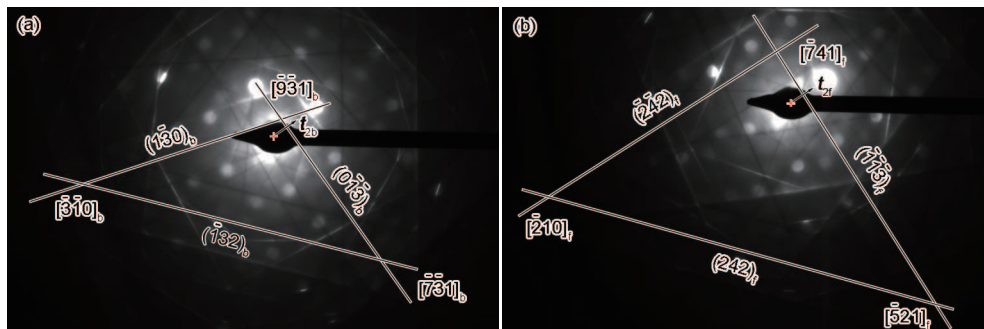


图3 测定奥氏体 γ_1 与母相铁素体位向关系时两相Kikuchi花样的标定

Fig.3 Kikuchi diffraction patterns for constructing the orientation matrix

(a) diffraction pattern of ferrite (b) diffraction pattern of the austenite along the same direction as in Fig.3a

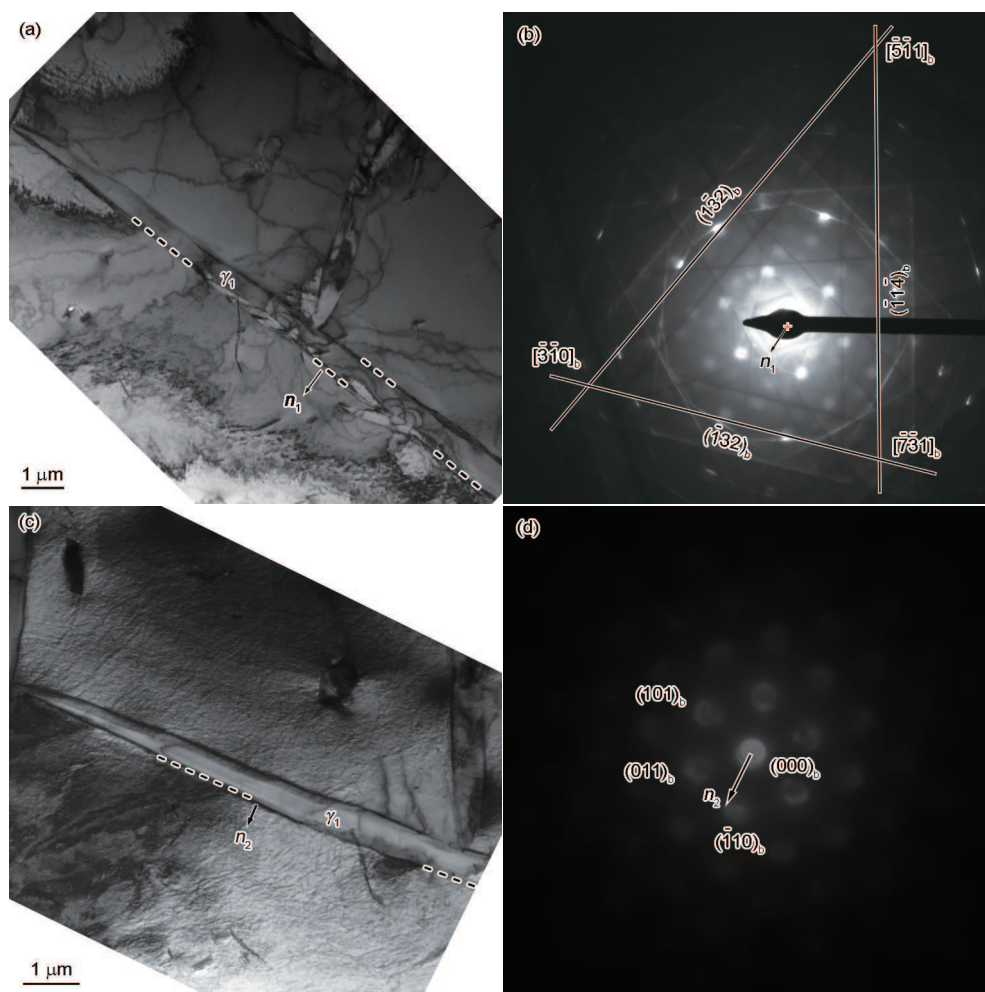


图4 迹线法测定奥氏体 γ_1 长轴取向时 γ_1 形貌和铁素体Kikuchi花样的标定

Fig.4 The morphologies of γ_1 (a, c) and Kikuchi diffraction patterns (b, d) for determining the long axis of γ_1 along the beam direction of $[0.94\ 0.32\ 0.09]_b$ (a, b) and the beam direction of $[\bar{1}\ \bar{1}\ 1]_b$ (c, d)

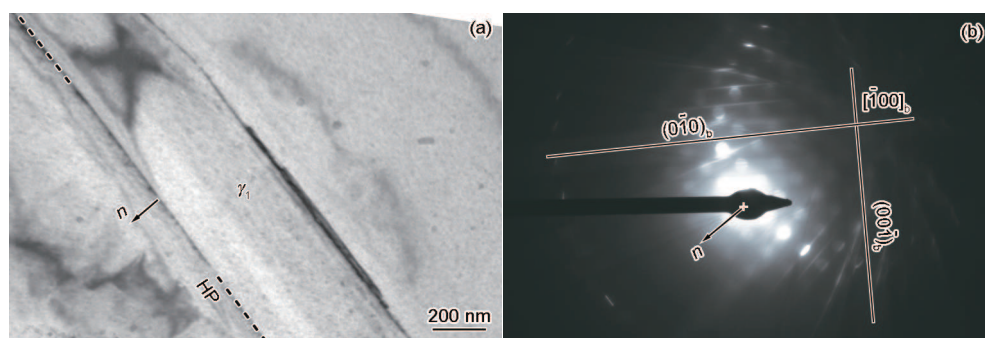


图5 测定奥氏体 γ_1 惯习面取向时铁素体Kikuchi花样的标定

Fig.5 The habit plane (HP) of γ_1 viewed in an edge-on condition (a) and Kikuchi pattern of ferrite matrix (b)

Kikuchi 极法标定入射电子束平行于 $[\bar{1}\ 0.04\ 0.06]_b$, 惯习面法向为 $n=[0.08\ 0.54\ 0.84]_b$ 。综合考虑界面直立的判断、入射电子束测量和膜面弯曲这三方面影响因素,测定惯习面取向的实验误差为 $\pm 4^\circ$ 。类似地, $\gamma_2 \sim \gamma_4$ 的位向关系、长轴取向及 γ_4 的惯习面取向也通过上述方法测量。

表2列出了奥氏体 $\gamma_1 \sim \gamma_4$ 与母相位向关系的面-向结合表达式、长轴取向及 γ_1 和 γ_4 惯习面取向的测量结果。可以看出,这4个奥氏体与母相的位向关

系都接近N-W,但是在考虑实验误差影响后,发现它们的长轴取向在晶体学上仍不等价。因此,这4个近N-W位向关系不属于同一位向关系的不同变体,而是4个不同的近N-W位向关系。通过表2中的晶体学信息,计算奥氏体 γ_1 与 γ_2 的晶体取向差,用轴角对表示为 $[111]_d 179^\circ$,奥氏体 γ_3 和 γ_4 的晶体取向差用轴角对表示为 $[111]_d 179^\circ$,都接近 $\Sigma 3$ 晶界(轴角对 $[111]_d 180^\circ$),这表明奥氏体 γ_1 与 $\gamma_2 \sim \gamma_3$ 与 γ_4 近似互为孪晶关系。

表2 激发形核奥氏体 $\gamma_1\sim\gamma_4$ 的晶体学特征
Table 2 Crystallographic features of sympathetically nucleated austenite $\gamma_2(\gamma_3)$ and pre-formed austenite $\gamma_1(\gamma_4)$

Parameter	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4
OR	$(011)_b\sim//(111)_f$	$(011)_b\sim//(111)_f$	$(0\bar{1}1)_b\sim//(111)_f$	$(0\bar{1}1)_b\sim//(111)_f$
	0.3°	0.2°	0.5°	0.2°
	$[100]_b\sim//[1\bar{1}0]_f$	$[\bar{1}00]_b\sim//[1\bar{1}0]_f$	$[100]_b\sim//[1\bar{1}0]_f$	$[\bar{1}00]_b\sim//[1\bar{1}0]_f$
	1.6°	1.6°	0.7°	1.1°
Long axis	$[0.32\ \overline{0.78}\ 0.53]_b$	$[0.26\ \overline{0.53}\ 0.81]_b$	$[\overline{0.05}\ 0.49\ 0.87]_b$	$[\overline{0.22}\ 0.82\ 0.53]_b$
Habit plane	$(\overline{0.08}\ 0.54\ 0.84)_b$	—	—	$(0.13\ \overline{0.52}\ 0.84)_b$
	$(0.41\ 0.54\ 0.73)_f$	—	—	$(0.37\ 0.56\ 0.74)_f$

Note: OR—orientation relationship, $\sim//$ —near parallelism

3 分析讨论

Crosky 等^[31]根据 Cu-Zn 合金表面 α 析出相的观察结果发现,表面形核的针状析出相的长轴一般平行于表面与初始长度不变圆锥相交的不变线方向。TEM 薄膜样品具有 2 个表面,其相变条件与表面类似,这意味着原位形成的奥氏体析出相的长轴很可能平行于躺在 TEM 样品膜面上的不变线,下面对测量结果和上述条件下所得的结果进行比较。

将奥氏体 $\gamma_1\sim\gamma_4$ 长轴极点画在以 $[001]_b$ 为投影中心的极图上,如图 6 所示。根据马氏体表象理论^[32],所有不变线都应躺在正空间初始长度不变圆锥上,将 3 个初始长度不变圆锥的投影小圆也画在极图上(加粗实线),分别对应 Bain 位向关系的 3 个变体。从图 6 可见,TEM 样品膜面大圆与 2 个初始长度不变圆锥共有 4 个交点,这 4 个交点分别与奥氏体 $\gamma_1\sim\gamma_4$ 长轴的极点基本重合,说明奥氏体长轴近似平行于躺在膜面上的不变线。由于不变线躺在膜面上,因此在该 TEM 样品中原位形成的奥氏体只有 2 种 Bain 对应关系。从图 6 还发现,奥氏体 γ_1 和 γ_4 各自与母相的位向关系属于同一个 Bain 环,而 γ_2 和 γ_3 各自与母相的位向关系属于另一个 Bain 环。也就是说,激发形核奥氏体和先驱奥氏体具有属于不同 Bain 环的近 N-W 位向关系。

虽然上述比较说明 TEM 样品中原位形成的奥氏体不变线躺在膜面上,但是该条件并未完全约束位向关系。在不变线确定的条件下,绕不变线旋转时利用 O 线条件^[33]及界面能极小判据可以进一步计算奥氏体 γ_1 和 γ_4 的择优晶体学特征,包括位向关系、长轴和惯习面取向(具体计算过程在另文^[34]介绍),且理论计算显示 γ_1 、 γ_4 惯习面上存在一组等间距界面位错,具体计算结果列于表 3。比较表 3 和 2 中 γ_1 、 γ_4 的位向关系、惯习面和长轴方向,可见,计算结果与测量结果吻合很好。

根据对激发形核机制的研究^[15,21–25],界面能和弹

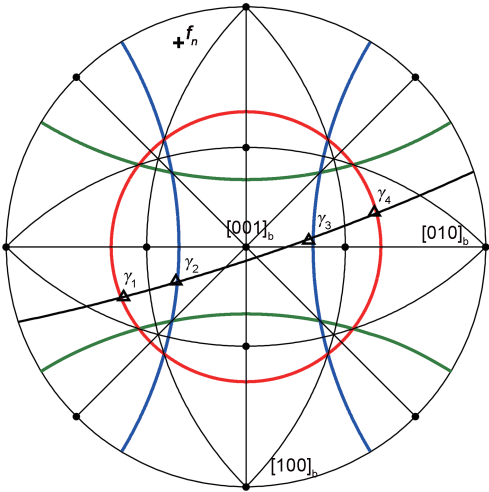


图6 奥氏体 $\gamma_1\sim\gamma_4$ 长轴(Δ)及 TEM 样品膜面法向(f_n , +)在 $[001]_b$ 为投影中心的极图

Fig. 6 A stereographic projection around $[001]_b$ showing the long axes of austenite $\gamma_1\sim\gamma_4$ (Δ) with the foil normal (f_n , +), plotted with three possible cones of unextended lines

性应变能的降低都会影响激发形核析出相晶体学取向的选择,也就是说析出相以满足较低界面能和弹性应变能的晶体学几何形成,使形核能垒降低,相当于弥补界面附近母相较低过饱和度引起的较小化学驱动力。下面以奥氏体 γ_2 在 γ_1 惯习面激发形核为例,从弹性相互作用能和界面能 2 方面来理解观察到的激发形核奥氏体的择优晶体学取向。

先从弹性相互作用能的角度分析,计算弹性相互作用能的基本输入参量是先驱奥氏体 γ_1 的相变本征应变(ϵ^*)。图 1 中 γ_2 在 γ_1 惯习面上形核时, γ_1 惯习面已经贯穿膜厚(约 200 nm,远大于理论计算位错间距 2.2 nm),因此惯习面是半共格界面,必须用界面位错抵消后的剩余应变来计算 γ_1 的本征应变。实验观察到奥氏体惯习面连续迁移,这意味着界面位错可滑动,符合马氏体表象理论的条件^[35,36]。假设惯习面迁移过程中伴随的长程应变场未松弛,就可以基于马氏体表象理论来计算长程应变场。马氏体表象理

表 3 原位先驱奥氏体 γ_1 和 γ_4 的 O 线解计算结果^[34] 及其宏观不变平面应变(P_1)的相关参量
Table 3 Crystallographic features of O-line solution for austenite γ_1 and γ_4 ^[34] with the d_1 and m_1 for the macroscopic invariant plane strain P_1

Parameter	O-line solution for γ_1	O-line solution for γ_4
x_{in}	$[0.32 \ 0.79 \ 0.52]_b$	$[\overline{0.21} \ 0.83 \ 0.52]_b$
OR	$(111)_b \sim // (011)_p \ 0.4^\circ$ $[100]_b \sim // [1\overline{1}0]_p \ 2.3^\circ$	$(111)_b \sim // (0\overline{1}1)_p \ 0.4^\circ$ $[\overline{1}00]_b \sim // [1\overline{1}0]_p \ 1.5^\circ$
Habit plane (p_1)	$(\overline{0.11} \ 0.51 \ 0.85)_b$	$(0.07 \ \overline{0.52} \ 0.85)_b$
b	$[100]_b [1\overline{1}0]_f$	$[100]_b [1\overline{1}0]_f$
D / nm	2.2	2.2
d_1	$[0.95 \ \overline{0.19} \ 0.22]_b$	$[\overline{0.98} \ 0.13 \ 0.15]_b$
m_1	1.1093	1.6621

Note: x_{in} —invariant line, b —Burgers vector of dislocations in the habit plane, D —the spacing of dislocations in the habit plane, d_1 —shear direction in the long-range strain field, m_1 —shear magnitude in the long-range strain field

论输入的点阵不变变形的滑移面(p_2)和切变方向(d_2)皆为晶体的有理矢量,而在这个应用中 d_2 是惯习面位错的 Burgers 矢量 $[100]_b$,但滑移面 p_2 由不变线 x_{in} 和 Burgers 矢量所在的面决定,即 $d_2 \times x_{in}$, 是无理矢量。根据马氏体表象理论的计算方法^[32], γ_1 的相变应变 A 可以分解为 2 个不变平面应变 P_1 和 P_2 , 其中 P_1 和 P_2 分别是宏观不变平面应变(即未松弛的长程应变场)和点阵不变平面应变。表 3 列出了计算得到的宏观切变方向 d_1 和切变量 m_1 , 通过下式求解 P_1 为:

$$P_1 = I + m_1 d_1 p'_1 \quad (4)$$

式中, I 是单位对角矩阵, p_1 为平行于惯习面法线的单位矢量。这里采用格林应变计算奥氏体 γ_1 的相变本征应变 ε^* :

$$\varepsilon^* = (P'_1 P_1 - I) / 2 \quad (5)$$

在此基础上,可以计算奥氏体 γ_1 周围应力场。图 7 给出了计算奥氏体 γ_1 周围应力场时构建两相构型的几何示意图,计算体系的宏观坐标系(x, y, z) x 轴设定为奥氏体 γ_1 的惯习面法向, y 轴设定为不变线方向。将盒子划分为 $3000 \times 2000 \times 2$ 个格点,设奥氏体尺寸在 x, y, z 轴格点投影数分别为 30、600、2,且楔角为 12° 。采用周期性边界条件,整体平均应力为零。这里采用表 3 中理论计算得到的奥氏体 γ_1 的不变线和惯习面取向作为输入参量,因此图 7 中 z 轴与实验测得的 TEM 样品膜面法向存在 2° 偏差,如果考虑 TEM 样品膜面的测量误差,计算奥氏体 γ_1 应力场的条件与真实实验条件基本一致。这里需要强调,表 3 中晶体学指数都是在晶体坐标系中的表示,因此 ε^* 和表 1 中的弹性常数 C_{ijkl} 必须从晶体坐标系变换到图 7 所示的计算坐标系。输入奥氏体 γ_1 和铁素体的 ε^* 及两相的 C_{ijkl} , 以及图 7 中两相的几何构型,通过

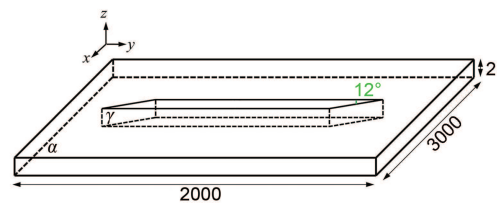


图 7 先驱奥氏体应力场计算中的参数设定示意图
Fig.7 Configuration of austenite and ferrite matrix for the calculation of the strain field created by pre-formed austenite

求解的弹性平衡方程(2)得到位移 u_{kl} 分布后,计算模拟系统中每个格点的应力张量(σ_{ij})和应变张量(ε_{ij})。

一般奥氏体形核阶段与母相保持共格,因此可以直接计算共格态奥氏体 γ_r ($r=2, 3, 4$) 的本征应变。共格态奥氏体 γ_r 的相变应变(A_r)可以分解为纯变形 Bain 应变矩阵(B)和转动矩阵(R_r), 即 $A_r = R_r B$, 因此其本征应变为:

$$\varepsilon^*(r) = (A'_r A_r - I) / 2 = (B' R'_r R_r B - I) / 2 = (B' B - I) / 2 \quad (6)$$

从上式可见,共格态奥氏体的本征应变只与其 Bain 应变矩阵有关。由于奥氏体 γ_2 和 γ_3 与母相的位向关系属于同一 Bain 环,即这 2 个奥氏体的 Bain 应变矩阵相同,因此它们的本征应变相等。通过下式可求出奥氏体 γ_r ($r=2, 3, 4$) 与 γ_1 周围母相应力场的单位体积内的弹性相互作用能($E(r)$)为:

$$E(r) = -\sigma_{ij} \varepsilon_{ij}^*(r) \quad (7)$$

上式满足 Einstein 求和约定, $E(r)$ 为负值说明 γ_1 周围的应力场促进取向为 γ_r 的奥氏体形核,且 $E(r)$ 绝对值越大 γ_r 越容易形核。由于自由表面的松弛,奥氏体 γ_r 与 γ_1 周围应力场的弹性相互作用能密度在 z 轴方向无变化,图 8a 和 b 分别给出了在 $x-y$ 面上 γ_2 (或 γ_3)、 γ_4 分别与 γ_1 周围应力场的弹性相互作用能密

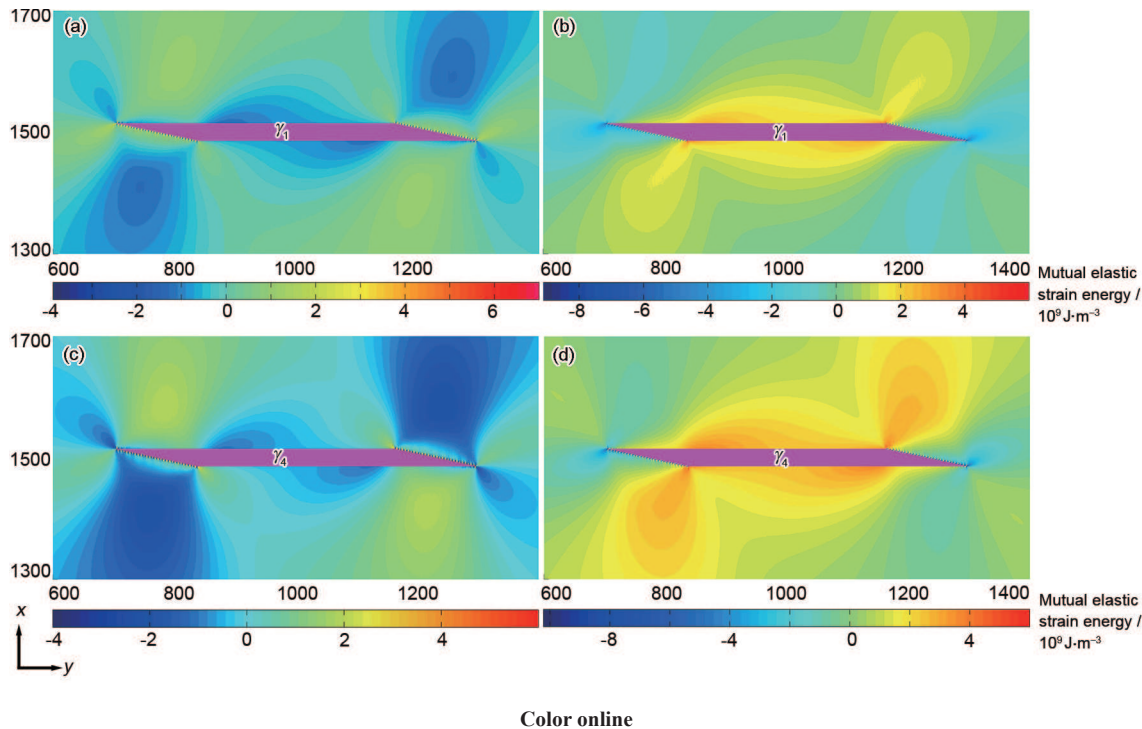


图8 激发形核奥氏体与先驱奥氏体周围母相的弹性相互作用能密度分布图

Fig.8 Distributions of mutual elastic strain energy density between sympathetically nucleated austenite and local stress created by pre-formed austenite

(a) $\gamma_2(\gamma_3)$ with γ_1 (b) γ_4 with γ_1 (c) $\gamma_2(\gamma_3)$ with γ_4 (d) γ_1 with γ_4

度分布图(仅显示析出相附近区域)。可见,奥氏体 γ_2 (或 γ_3)与 γ_1 的弹性相互作用能密度在惯习面附近为负值,而奥氏体 γ_4 与 γ_1 的弹性相互作用能密度在惯习面附近为正值。这说明属于不同Bain环上的奥氏体 γ_2 或 γ_3 在 γ_1 惯习面上形核可以降低相变应变能,而与 γ_1 属于同一Bain环的 γ_4 则不会被择优。

单纯从弹性相互作用能的角度还不能解释为什么观察到 γ_2 而不是 γ_3 在 γ_1 惯习面激发形核。前面测量结果显示2个奥氏体 γ_1 与 γ_2 之间近似呈孪晶关系,在图2b中可见 γ_1 与 γ_2 的晶界迹线偏离惯习面迹线约 11° (偏向 $[0\bar{1}\bar{1}]_0$),且计算发现共格孪晶界 $(111)_f$ 偏离奥氏体 γ_1 惯习面约 13° (同样偏向 $[0\bar{1}\bar{1}]_0$)。这说明 γ_1 与 γ_2 晶界接近共格孪晶界 $(111)_f$,因此在 γ_1 惯习面激发形核产生奥氏体 γ_2 时用比较低能的共格孪晶界取代先驱奥氏体与母相的界面,在一定程度上可以降低界面能。 γ_1 与 γ_2 之间为共格孪晶界的结果符合图2b中接近直角的晶界取向变化(虚线示意孪晶界取向变化),这是因为共格孪晶界很稳定,因此侧面的非共格孪晶界的张力不足以使其转折及弯曲^[37]。也可以计算 γ_1 与 γ_3 之间取向差的轴角对为 $[1\bar{1}.05\ 0.02]_0$ 89.83° ,发现其偏离 $\Sigma 17$ 晶界($\langle 110 \rangle_f$ 86.63°)的角度为 $\Delta\theta = 3.2^\circ$ 。根据Brandon^[38]提出的判据计算 $\Delta\theta_{\max} = 15^\circ/\Sigma^{1/2} = 3.6^\circ$ ($\Sigma = 17$),因为 $\Delta\theta$ (3.2°) $< \Delta\theta_{\max}$ (3.6°),这说明 γ_1 与 γ_3 之间可形成 $\Sigma 17$ 晶界,也可以推测 $\Sigma 17$ 晶界匹配远不如 $\Sigma 3$ 孪晶关系的晶界匹配。因此,从界

面能降低可以解释实验观察到 γ_2 而非 γ_3 在 γ_1 惯习面上激发形核的现象。类似地,图8c和d分别是在x-y面上 γ_2 (或 γ_3)、 γ_1 与 γ_4 周围应力场的弹性相互作用能密度分布图。从弹性相互作用能密度为负值可知奥氏体 γ_2 或 γ_3 可以在 γ_4 惯习面激发形核,进而从 γ_3 与 γ_4 形成低能的共格孪晶界可以解释为什么观察到 γ_3 而非 γ_2 在 γ_4 惯习面上激发形核的现象。这也进一步证实了 γ_3 很可能在 γ_4 惯习面上激发形核。

本工作中原位观察到端-面连接的激发形核奥氏体与先驱奥氏体之间取向差比较大,且2个奥氏体之间近似互为孪晶,它们与母相位向关系属于不同Bain环。这与前人在双相不锈钢中观察到的面-面或端-端连接的奥氏体激发形核现象不同^[6,8],面-面或端-端连接的2个奥氏体间取向差较小,且它们的位向关系属于同一Bain环的不同变体,从式(6)和(7)可知,同一Bain环的不同变体与先驱奥氏体的弹性相互作用能相等且为正值,因此该类激发形核不会降低弹性应变能。这可以根据Aaronson等^[21]提出的理论来理解,通过面-面或端-端连接的2个奥氏体间形成小角度晶界,低能的小角晶界代替高能的高界面可以使界面能降低,有利于面-面或端-端奥氏体激发形核现象。在本工作观察到的端-面奥氏体激发形核现象中,发现界面能和弹性相互作用能同时对激发形核产生的奥氏体取向具有支配作用。

4 结论

(1) 在原位 TEM 加热过程中,观察发现双相不锈钢中奥氏体的端-面连接激发形核现象。定量表征结果表明,激发形核奥氏体和先驱奥氏体与母相的位向关系都接近 N-W,但它们属于不同 Bain 环上的位向关系,而不是同一位向关系的不同变体。

(2) 不同 Bain 环上的激发形核奥氏体与先驱奥氏体间弹性相互作用能为负值,且 2 个奥氏体之间可以形成孪晶取向关系并发展形成共格孪晶界,这表明较低的弹性相互作用能和界面能都是具有特定位向关系的奥氏体激发形核的支配因素。

参考文献

- [1] Jiao H S, Aindow M, Pond R C. Precipitate orientation relationships and interfacial structures in duplex stainless steel Zeron-100 [J]. *Philos. Mag.*, 2003, 83: 1867
- [2] Qiu D, Zhang W Z. A TEM study of the crystallography of austenite precipitates in a duplex stainless steel [J]. *Acta Mater.*, 2007, 55: 6754
- [3] Du J, Mompiau F, Zhang W Z. A TEM study of the crystallography of lath-shaped austenite precipitates in a duplex stainless steel [J]. *J. Mater. Sci.*, 2017, 52: 11688
- [4] Shek C H, Lai J K L, Wong K W, et al. Early-stage Widmanstätten growth of the γ phase in a duplex steel [J]. *Metall. Mater. Trans.*, 2000, 31A: 15
- [5] Ohmori Y, Nakai K, Ohtsubo H, et al. Mechanism of Widmanstätten austenite formation in a δ/γ duplex phase stainless steel [J]. *ISIJ Int.*, 1995, 35: 969
- [6] Chen C Y, Yen H W, Yang J R. Sympathetic nucleation of austenite in a Fe-22Cr-5Ni duplex stainless steel [J]. *Scr. Mater.*, 2007, 56: 673
- [7] Chen T H, Yang J R. Microstructural characterization of simulated heat affected zone in a nitrogen-containing 2205 duplex stainless steel [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2002, A338: 166
- [8] Haghdadi N, Cizek P, Hodgson P D, et al. Effect of ferrite-to-austenite phase transformation path on the interface crystallographic character distributions in a duplex stainless steel [J]. *Acta Mater.*, 2018, 145: 196
- [9] Magalhães C H X M, De Faria G L, Lagoeiro L E, et al. Characterization of the austenite reformation mechanisms as a function of the initial ferritic state in a UNS S32304 duplex stainless steel [J]. *Mater. Res.*, 2017, 20: 1470
- [10] Aaronson H I, Wells C. Sympathetic nucleation of ferrite [J]. *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.*, 1956, 206: 1216
- [11] Phelan D, Dippenaar R. Widmanstätten ferrite plate formation in low-carbon steels [J]. *Metall. Mater. Trans.*, 2004, 35A: 3701
- [12] Spanos G, Fang H S, Aaronson H I. A mechanism for the formation of lower bainite [J]. *Metall. Trans.*, 1990, 21A: 1381
- [13] Beladi H, Tari V, Timokhina I B, et al. On the crystallographic characteristics of nanobainitic steel [J]. *Acta Mater.*, 2017, 127: 426
- [14] Fang H S, Wang J J, Yang Z G, et al. Formation of bainite in ferrous and nonferrous alloys through sympathetic nucleation and ledge-wise growth mechanism [J]. *Metall. Mater. Trans.*, 1996, 27A: 1535
- [15] Menon E S K, Aaronson H I. Morphology, crystallography and kinetics of sympathetic nucleation [J]. *Acta Metall.*, 1987, 35: 549
- [16] Meng M, Fan X G, Yang H, et al. Precipitation of secondary alpha in competition with epitaxial growth of primary alpha in two-phase titanium alloys [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 714: 294
- [17] Menon E S K, Krishnan R. Phase transformations in Ti-V alloys [J]. *J. Mater. Sci.*, 1983, 18: 375
- [18] Tang B, Kou H C, Zhang X, et al. Study on the formation mechanism of α lamellae in a near β titanium alloy [J]. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, 2016, 26: 385
- [19] Spanos G, Aaronson H I. Morphology, crystallography and mechanism of sympathetic nucleation of proeutectoid cementite plates [J]. *Scr. Metall.*, 1988, 22: 1537
- [20] Ameyama K, Weatherly G C, Aust K T. A study of grain boundary nucleated widmanstätten precipitates in a two-phase stainless steel [J]. *Acta Metall. Mater.*, 1992, 40: 1835
- [21] Aaronson H I, Spanos G, Masamura R A, et al. Sympathetic nucleation: An overview [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 1995, B32: 107
- [22] Lee J K, Johnson W C. Elastic strain energy and interactions of thin square plates which have undergone a simple shear [J]. *Scr. Metall.*, 1977, 11: 477
- [23] Russell K C, Barnett D M, Altstetter C J, et al. Strain energy interactions, the T_0 concept and sympathetic nucleation [J]. *Scr. Metall.*, 1977, 11: 485
- [24] Qiu D, Shi R, Zhang D, et al. Variant selection by dislocations during α precipitation in α/β titanium alloys [J]. *Acta Mater.*, 2015, 88: 218
- [25] Shi R, Wang Y. Variant selection during α precipitation in Ti-6Al-4V under the influence of local stress—A simulation study [J]. *Acta Mater.*, 2013, 61: 6006
- [26] Eshelby J D. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems [J]. *Proc. R. Soc. London*, 1957, 241A: 376
- [27] Wang J J, Ma X Q, Li Q, et al. Phase transitions and domain structures of ferroelectric nanoparticles: Phase field model incorporating strong elastic and dielectric inhomogeneity [J]. *Acta Mater.*, 2013, 61: 7591
- [28] Jia N, Lin P R, Wang Y D, et al. Micromechanical behavior and texture evolution of duplex stainless steel studied by neutron diffraction and self-consistent modeling [J]. *Acta Mater.*, 2008, 56: 782
- [29] Zhang M X. Crystallography of phase transformation in steels [D]. Brisbane: University of Queensland, 1997
- [30] Wu J. Study on microstructure and transformation crystallography of lath martensite in Fe-20Ni-5.4Mn(wt%) alloy [D]. Beijing: Tsinghua University, 2011
(吴静. Fe-20Ni-5.4Mn(wt%)合金中板条马氏体微结构和相变的研究 [D]. 北京: 清华大学, 2011)
- [31] Crosky A, McDougall P G, Bowles J S. The crystallography of the precipitation of α rods from β Cu-Zn alloys [J]. *Acta Metall.*, 1980, 28: 1495
- [32] Wayman C M. Introduction to the Crystallography of Martensitic Transformations [M]. New York: MacMilla, 1964: 84

- [33] Zhang W Z, Purdy G R. O-lattice analyses of interfacial misfit. II. Systems containing invariant lines [J]. *Philos. Mag.*, 1993, 68: 291
- [34] Du J. A TEM study on the austenite/ferrite interface migration in a duplex stainless steel [D]. Beijing: Tsinghua University, 2018.
(杜 娟. 双相不锈钢中奥氏体/铁素体界面迁移的透射电镜研究 [D]. 北京:清华大学, 2018)
- [35] Bowles J S, Mackenzie J K. The crystallography of martensite transformations I [J]. *Acta Metall.*, 1954, 2: 129
- [36] Wechsler M S, Lieberman D S, Read T A. On the theory of the formation of martensite [J]. *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.*, 1953, 197: 1503
- [37] Porter D A, Easterling K E, Sherig M Y, translated by Chen L, Yu Y N. Phase Transformations in Metals and Alloys [M]. Beijing: High Education Press, 2011: 104
(Porter D A, Easterling K E, Sherif M Y 著, 陈 冷, 余永宁译. 金属和合金中的相变 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2011: 104)
- [38] Brandon D G. The structure of high-angle grain boundaries [J]. *Acta Metall.*, 1966, 14: 1479

(责任编辑:肖素红)